

УДК 532.78

О ВЗАИМОСВЯЗИ РАЗНОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СВОЙСТВ ФРЕОНОВ НА ЛИНИЯХ НАСЫЩЕНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР

Б.А. Арутюнов, Е.В. Рытова[@], Г.П. Калымбет

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: erytova@gmail.com

Получены аппроксимирующие формулы для расчета приведенной теплоты парообразования в зависимости от приведенной плотности, энтропии и поверхностного натяжения для чистых фреонов. Для выбора масштабов приведения используется принцип минимальности характеристических функций. Масштабы приведения считаются на линии насыщения жидкости рассматриваемых веществ. При наличии уравнения состояния масштабом приведения для искомых свойств и переменных принимаются параметры критического состояния. В качестве переменных при исследовании свойств веществ используются приведенные величины плотности, энтропии и поверхностного натяжения. По предполагаемой теории исследуемые свойства не зависят от внешних воздействий. Для нахождения устойчивого перехода из жидкости в пар исследуется поведение характеристической функции свободной энергии. В исследуемых зависимостях имеется максимум работы расширения при определенной температуре T_m . И в соответствии с принципом минимальности характеристических функций этот процесс устойчив, поэтому параметры этого процесса выбраны в качестве масштабного состояния. Показана взаимосвязь разностей этих термодинамических свойств на линии насыщения при фазовом переходе жидкость–пар, что дает возможность расчетным путем определить одни свойства через другие.

Ключевые слова: теплота парообразования, энтропия, плотность, поверхностное натяжение, масштаб приведения, фреон.

RELATIONS BETWEEN THE DIFFERENCES OF DIFFERENT PROPERTIES OF FREONES ON THE SATURATION LINES UPON LIQUID–VAPOR PHASE TRANSITION

B.A. Arutyunov, E.V. Rytova[@], G.P. Kalymbet

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

[@] Corresponding author e-mail: erytova@gmail.com

To construct a generalized dependency, a scale for the unknown quantities and variables must be selected. The states of points are located in P – V – T (pressure-volume-temperature) space. The scale for the construction of generalized dependences of the studied properties and variables of the problem must be sustainable. In order to find a sustainable transition from liquid to vapor the behavior of the characteristic function of free energy is investigated. Since the phase transition occurs at a constant temperature, free energy is equal to expansion work. In the analysis of the liquid-vapor transition, the curve of the temperature dependence of expansion work for all investigated substances has a maximum. The temperature corresponding to the maximum expansion work is denoted by T_m . It was noted that temperature T_m associated with T_c (critical) with the simple relation $T_m = 0.76T_c$ with a spread of 2%. Naturally, this state corresponds to the free energy minimum value, and in accordance with the principle of minimality of characteristic functions of this process is stable. Therefore, the parameters of this process were chosen as the bringing scale in the construction of dimensionless dependencies. In

this paper we use the method of constructing generalized dependencies in the reduced form, based on the characteristic functions minimality principle. Approximating formulas were obtained for calculating reduced heat of evaporation from reduced density, entropy, and freons surface tension. The reduction scale is considered on the liquid and vapor saturation line under substances consideration. The characteristic functions minimality principle is used. In the course of the analysis, calculation formulas were derived for pure freons both individually and in a combined form. The interrelation between the differences of these thermodynamic properties on the saturation line during a liquid-vapor phase transition is shown. This makes it possible to determine some properties using other methods by calculation.

Keywords: vaporization heat, entropy, density, surface tension, scale of reduction, freon.

Трудно представить себе химическое производство без холодильных машин, в которых рабочим веществом служат галогенпроизводные углеводородов, т.е. фреоны. Неосторожное использование их и незнание термодинамических параметров при определенных условиях работы может повлечь взрыво- и пожароопасную ситуацию на предприятии или же сбой цикла производства необходимого продукта. Наряду с этим, возрастают экономические затраты производства. Целью настоящей работы является установление связей между разностями термодинамических свойств чистых фреонов на линиях насыщения жидкости и пара в широком диапазоне температуры. В работе [1] показано, что аргументами задачи исследования термодинамических свойств являются либо разность плотности $\Delta\rho$, либо разность энтропии Δs . Тогда форма представления безразмерных искомых зависимостей для исследуемых свойств имеет вид:

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi^*} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho^*}\right) \quad (1a)$$

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi^*} = f\left(\frac{\Delta s}{\Delta s^*}\right), \quad (1b)$$

где $\Delta\chi$, $\Delta\rho$, Δs – соответственно, разности значений любого свойства вещества, плотности и энтропии при любых произвольных значениях $T_{тр} < T < T_c$;

$\Delta\chi^*$, $\Delta\rho^*$, Δs^* – соответственно, разности значений любого свойства вещества, плотности и энтропии в масштабном состоянии;

$T_{тр}$ и T_c – температуры тройной и критической точек, К.

Для построения обобщенных зависимостей исследуемых свойств необходимо выбрать масштабы приведения. В работах [1–3] выбор масштабов приведения осуществляется на основе исследования температурной зависимости характеристической функции свободной энергии в процессе фазового перехода жидкость–пар. Авторы установили, что при некоторой температуре T_m свободная энергия процесса фазового перехода принимает минимальное

значение. Для параметров рассмотренного процесса в качестве масштабов приведения предлагается выбрать ΔH , Δs , $\Delta\rho$, σ – разность теплот парообразования, энтропии, плотности и поверхностного натяжения соответственно.

Для процесса фазового перехода из жидкости в пар, который для чистых веществ протекает при постоянных давлении и температуре, изменение свободной энергии по абсолютной величине равно работе расширения (L) [4, 5]:

$$\Delta f = -P(\nu'' - \nu') = L \quad (2)$$

Δf – изменение свободной энергии;

P – давление насыщения, Па;

ν'' , ν' – соответственно, объем пара и жидкости на линиях насыщения, м³/кг.

Обработка экспериментальных данных для различных фреонов по формуле (2) показала, что зависимость $L(T_s)$ проходит через максимум (T_s – температура насыщения при фазовом переходе жидкость–пар). На рис. 1 представлены результаты обработки экспериментальных данных для некоторых фреонов с различным числом атомов углерода. Экспериментальные данные термодинамических свойств фреонов выбраны из литературы (см. табл. 2, 3). Анализ полученных результатов показал, что температура T_m , отвечающая минимальному значению Δf , связана с критической температурой T_c вещества простым соотношением:

$$T_m = 0.76T_c \quad (3)$$

где T_m – температура, соответствующая точке максимума L , К.

В табл. 1 в качестве примера приводятся результаты расчета работы расширения по формуле (2) для фреона R11 [6, 7], позволившие определить температуру фазового перехода T_m .

Результаты сравнения расчетных значений температуры T_m , определенных по формуле (3) по максимуму работы расширения для 29 фреонов, приведены в табл. 2.

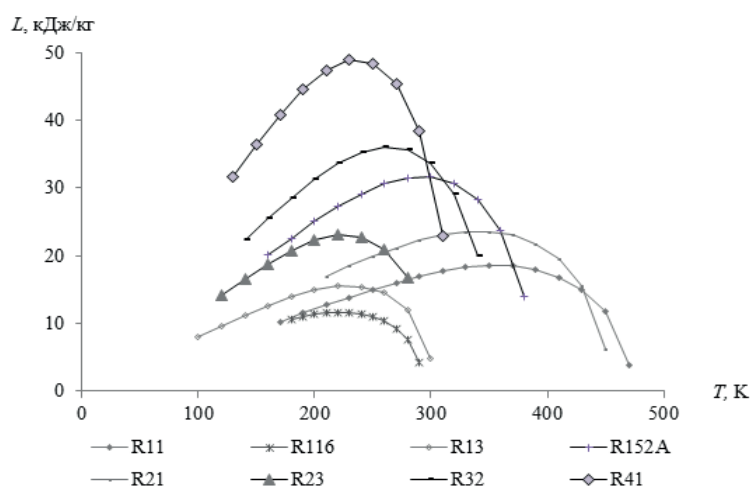


Рис. 1. Зависимость работы расширения процесса фазового перехода жидкость–пар от температуры для некоторых фреонов.

Таблица 1. Расчетные значения параметров работы расширения L через объемы жидкости и пара для фреона R11 [6, 7]

T, K	$P, \text{МПа}$	$\nu' \times 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	$\nu'', \text{м}^3/\text{кг}$	$\Delta \nu, \text{м}^3/\text{кг}$	$L, \text{кДж/кг}$
170	0.00002	0.570	587.717	587.716	10.289
190	0.00003	0.584	68.009	68.008	11.493
210	0.001	0.598	12.664	12.664	12.686
230	0.004	0.614	3.323	3.322	13.856
250	0.013	0.631	1.122	1.122	14.980
270	0.035	0.649	0.458	0.457	16.029
290	0.079	0.669	0.215	0.215	16.960
310	0.158	0.691	0.113	0.112	17.725
330	0.287	0.716	0.064	0.064	18.271
350	0.485	0.744	0.039	0.038	18.536
354	0.534	0.751	0.035	0.035	18.549
355	0.547	0.752	0.035	0.034	18.551
356	0.560	0.754	0.034	0.033	18.551
357	0.573	0.755	0.033	0.032	18.550
358	0.587	0.757	0.032	0.032	18.548
370	0.770	0.778	0.025	0.024	18.451
390	1.163	0.819	0.016	0.015	17.929
410	1.687	0.871	0.011	0.010	16.841
430	2.367	0.943	0.007	0.006	14.961
450	3.233	1.060	0.005	0.004	11.753
470	4.336	1.452	0.002	0.001	3.734

Таблица 2. Справочные и расчетные значения параметров температуры и давления для чистых фреонов

№	Фреон	T_c, K	$T_{m0.76}, K$	T_{mL}, K	τ_{mL}	ω	Литература
1	R11	471.11	358.04	356	0.759	0.116	[6, 7]
2	R12	385.12	292.69	292.2	0.759	0.105	[7, 8]
3	R13	302	229.52	229.1	0.759	0.096	[9]
4	R14	227.51	172.91	172.1	0.756	0.106	[10]

Таблица 2. Окончание

№	Фреон	T_c , К	$T_{m0.76}$, К	T_{mL} , К	τ_{mL}	ω	Литература
5	R21	451.48	343.13	343.09	0.760	0.128	[10]
6	R22	369.3	280.67	280.66	0.760	0.124	[7, 11]
7	R23	299.29	227.46	227.46	0.760	0.177	[8, 12]
8	R32	351.26	266.96	266.5	0.759	0.179	[13, 14]
9	R41	317.28	241.13	240.6	0.758	0.129	[15]
10	R113	487.21	370.28	370.75	0.761	0.163	[7]
11	R114	418.83	318.31	318.7	0.761	0.164	[10]
12	R115	353.1	268.36	268.8	0.761	0.164	[15]
13	R116	293.03	222.7	222.95	0.761	0.158	[15]
14	R123	456.83	347.19	348	0.762	0.183	[16]
15	R124	395.43	300.53	300.5	0.760	0.192	[17]
16	R125	339.17	257.77	258.3	0.762	0.193	[14, 18]
17	R134A	374.21	284.4	284.7	0.761	0.218	[14, 19]
18	R141B	477.5	362.9	362.8	0.760	0.135	[20]
19	R142B	410.26	311.8	311.6	0.760	0.144	[20]
20	R143A	345.86	262.85	262.5	0.759	0.166	[14, 21, 22]
21	R152A	386.41	293.67	293.56	0.760	0.174	[14, 23]
22	R218	345.02	262.22	262.26	0.760	0.146	[15, 24]
23	R227EA	374.9	284.92	284.92	0.760	0.232	[15]
24	R236EA	412.44	313.45	313.7	0.761	0.258	[22, 25]
25	R236FA	398.07	302.53	302.8	0.761	0.241	[15]
26	R245CA	447.57	340.15	340	0.760	0.233	[25]
27	R245FA	427.16	324.64	325	0.761	0.241	[15]
28	RC318	388.38	295.17	295.5	0.761	0.233	[10, 24]
29	R365MFC	460	349.6	350.1	0.761	0.245	[26]

Примечание:

 $T_{m0.76}$ – определяемая по уравнению (3) температура максимума работы расширения, К; T_{mL} – определяемая по экспериментальным данным температура максимума работы расширения, К; τ_{mL} – приведенная температура, определяемая как отношение T/T_{mL} ; ω – коррелирующий параметр, рассчитанный по уравнению (7).

Авторы работы [1] предлагают в качестве масштабов приведения выбрать значения исследуемых свойств при температуре T_m , при которой свободная энергия процесса перехода жидкости в пар имеет минимальное значение, т.е. $\Delta H^* \cong \Delta H_m$, $\Delta s^* \cong \Delta s_m$, $\Delta \rho^* \cong \Delta \rho_m$, $\Delta \sigma^* \cong \Delta \sigma_m$. Тогда уравнения (1а), (1б) принимают вид:

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_m} = f\left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m}\right) \quad (4a)$$

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_m} = f\left(\frac{\Delta s}{\Delta s_m}\right), \quad (4б)$$

где $\Delta \chi_m$, $\Delta \rho_m$, Δs_m – соответственно, разности значений любого свойства вещества, плотности и энтропии в масштабном состоянии при $T = T_m$.

В табл. 3 приводятся масштабы для всех исследованных в работе свойств, определенные при T_m , рассчитанной по формуле (3).

Далее приводятся примеры построения зависимостей между искомыми свойствами в цепочке $\frac{\Delta H}{\Delta H_m} \leftrightarrow \frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \leftrightarrow \frac{\Delta s}{\Delta s_m} \leftrightarrow \frac{\Delta \sigma}{\Delta \sigma_m}$ с использованием масштабов, рассчитанных по уравнениям (4а) и (4б).

Результаты обработки экспериментальных данных для некоторых фреонов представлены в табл. 4–9.

Результаты расчетов свойств исследуемых фреонов в приведенной форме представлены на рис. 2–5. Все полученные зависимости аппроксимированы. Результаты аппроксимации представлены формулами (5)–(9).

Аппроксимирующее уравнение результатов расчета для теплоты парообразования чистых фреонов, представленных на рис. 2, имеет следующий вид:

Таблица 3. Значения масштабов исследуемых свойств различных веществ

№	Фреон	T_c , К	T_m , К	ΔH_m , кДж/кг	σ_m , мН/м	P_c , МПа	P_m , МПа	$\Delta\rho_m$, кг/м ³	Δs_m , кДж/кг К	Литература
1	R11	471.11	358.04	155.25	10.42	4.41	0.59	1289.99	0.43	[6, 7]
2	R12	385.12	292.69	142.31	9.19	4.14	0.56	1297.40	0.49	[7, 8]
3	R13	302.00	229.52	170.62	22.08	3.88	0.54	1361.05	0.49	[9]
4	R14	227.51	172.91	116.51	7.23	3.75	0.51	1237.21	0.67	[10]
5	R21	451.48	343.13	201.13	11.65	5.18	0.67	1223.02	0.59	[10]
6	R22	369.30	280.67	199.39	10.68	4.99	0.62	1231.67	0.71	[7, 11]
7	R23	299.29	227.46	205.90	10.50	4.83	0.56	1274.35	0.91	[8, 12]
8	R32	351.26	266.96	324.65	12.08	5.78	0.67	1058.03	1.22	[13, 14]
9	R41	317.28	241.13	410.55	10.51	5.90	0.76	757.96	1.70	[15]
10	R113	487.21	370.28	126.70	9.51	3.39	0.41	1350.04	0.34	[7]
11	R114	418.83	318.31	119.85	8.70	3.26	0.39	1363.11	0.38	[10]
12	R115	353.10	268.36	110.91	8.11	3.13	0.37	1390.54	0.41	[15]
13	R116	293.03	222.70	103.45	7.30	3.05	0.37	1441.56	0.46	[15]
14	R123	456.83	347.19	148.80	9.64	3.66	0.42	1297.40	0.43	[16]
15	R124	395.43	300.53	145.47	9.44	3.62	0.41	1297.40	0.49	[17]
16	R125	339.17	257.77	144.18	8.93	3.62	0.40	1361.05	0.49	[14, 18]
17	R134A	374.21	284.40	190.04	10.02	4.06	0.43	1237.21	0.67	[14, 19]
18	R141B	477.50	362.90	191.35	10.44	4.21	0.54	1073.30	0.53	[20]
19	R142B	410.26	311.80	192.31	9.73	4.06	0.51	1052.73	0.62	[20]
20	R143A	345.86	262.85	197.41	8.55	3.76	0.45	1038.02	0.75	[14, 21, 22]
21	R152A	386.41	293.67	284.32	10.30	4.52	0.53	893.55	0.97	[14, 23]
22	R218	345.02	262.22	94.92	7.58	2.64	0.28	1478.10	0.36	[15, 24]
23	R227EA	374.90	284.92	118.64	8.49	2.93	0.30	1417.17	0.42	[15]
24	R236EA	412.44	313.45	147.37	10.08	3.50	0.34	1353.07	0.47	[22, 25]
25	R236FA	398.07	302.53	143.04	9.50	3.20	0.32	1321.83	0.47	[15]
26	R245CA	447.57	340.15	176.15	11.16	3.93	0.40	1251.62	0.52	[25]
27	R245FA	427.16	324.64	173.39	10.62	3.65	0.36	1241.60	0.54	[15]
28	RC318	388.38	295.17	105.62	8.54	2.78	0.28	1485.61	0.36	[10, 24]
29	R365MFC	460.00	349.60	168.65	9.46	3.27	0.32	1119.20	0.48	[26]

Таблица 4. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R11 [6, 7]

T , К	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
170	1.449	3.400	1.360	3.055
190	1.404	3.120	1.328	2.650
210	1.360	2.845	1.295	2.322
230	1.316	2.576	1.262	2.052
250	1.273	2.311	1.228	1.826
270	1.229	2.053	1.193	1.632
290	1.184	1.801	1.156	1.464
310	1.136	1.556	1.115	1.314
330	1.084	1.318	1.071	1.178
350	1.026	1.089	1.022	1.051
370	0.959	0.869	0.965	0.929

Таблица 4. Окончание

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
390	0.881	0.660	0.899	0.810
410	0.788	0.463	0.818	0.689
430	0.671	0.282	0.715	0.560
450	0.512	0.123	0.566	0.408
470	0.166	0.003	0.199	0.127

Таблица 5. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R22 [7, 11]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
120	1.506	3.535	1.388	3.515
140	1.444	3.190	1.346	2.888
160	1.384	2.851	1.304	2.422
180	1.326	2.520	1.261	2.063
200	1.269	2.196	1.217	1.776
220	1.210	1.882	1.171	1.540
240	1.148	1.577	1.121	1.339
260	1.079	1.282	1.065	1.162
280	1.000	1.000	1.000	1.000
300	0.907	0.732	0.923	0.847
320	0.794	0.482	0.827	0.695
340	0.645	0.254	0.695	0.532
360	0.410	0.062	0.468	0.319

Таблица 6. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R115 [15]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
180	1.296	2.378	1.240	1.929
190	1.267	2.211	1.217	1.787
200	1.238	2.047	1.193	1.658
210	1.208	1.885	1.169	1.540
220	1.176	1.726	1.143	1.432
230	1.144	1.569	1.117	1.332
240	1.109	1.415	1.089	1.238
250	1.073	1.264	1.059	1.149
260	1.033	1.116	1.028	1.065
270	0.991	0.971	0.993	0.984
280	0.945	0.831	0.955	0.904
290	0.895	0.694	0.912	0.826
300	0.838	0.562	0.865	0.749
310	0.774	0.436	0.810	0.669
320	0.700	0.316	0.744	0.586
330	0.610	0.204	0.662	0.495
340	0.491	0.102	0.550	0.387
350	0.285	0.018	0.339	0.218

Таблица 7. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R124 [17]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
130	1.530	3.424	1.408	3.529
150	1.467	3.116	1.368	2.933
170	1.408	2.813	1.328	2.483
190	1.350	2.515	1.288	2.131
210	1.293	2.224	1.246	1.847
230	1.236	1.938	1.204	1.611
250	1.176	1.660	1.158	1.410
270	1.111	1.389	1.108	1.234
290	1.039	1.127	1.052	1.075
310	0.958	0.875	0.987	0.927
330	0.863	0.635	0.908	0.784
350	0.747	0.409	0.808	0.640
370	0.592	0.204	0.666	0.480
390	0.323	0.032	0.391	0.248

Таблица 8. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R218 [15, 24]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
130	1.472	3.193	1.348	2.968
150	1.401	2.835	1.300	2.449
170	1.334	2.484	1.253	2.058
190	1.270	2.142	1.205	1.752
210	1.203	1.810	1.155	1.502
230	1.132	1.489	1.102	1.290
250	1.053	1.179	1.041	1.104
270	0.962	0.884	0.970	0.934
290	0.853	0.605	0.881	0.771
310	0.713	0.349	0.762	0.603
330	0.506	0.124	0.572	0.402

Таблица 9. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R365 MFC [26]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
240	1.307	2.313	1.228	1.905
260	1.256	2.061	1.193	1.690
280	1.206	1.815	1.156	1.506
300	1.153	1.574	1.116	1.345
320	1.096	1.339	1.074	1.199
340	1.034	1.111	1.026	1.064
360	0.964	0.891	0.972	0.937
380	0.885	0.680	0.908	0.815
400	0.793	0.480	0.830	0.694
420	0.678	0.294	0.727	0.565
440	0.519	0.127	0.576	0.413

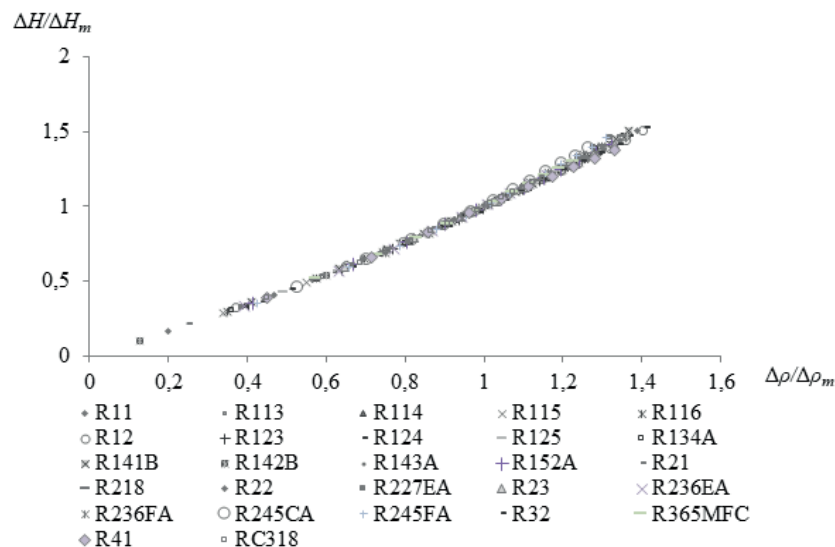


Рис. 2. Зависимость приведенной теплоты парообразования от приведенной разности плотностей для чистых фреонов.

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{1.19} \quad (5)$$

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.997$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по формуле (5) показало, что погрешность

возрастает при самых низких и при самых высоких температурах. В интервале $0.36 < \tau < 0.98$ она все же не превышает 1.5%.

Результаты обработки зависимости приведенной теплоты парообразования от разности энтропии приводятся на рис. 3.

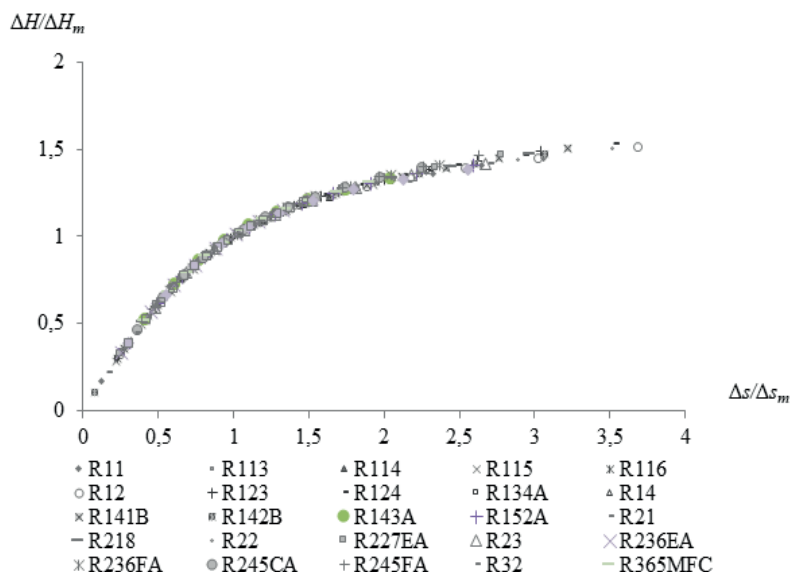


Рис. 3. Зависимость приведенной теплоты парообразования от приведенной разности энтропии для чистых фреонов.

Аппроксимация экспериментальных данных для чистых фреонов, изученных в нашей работе, позволила получить расчетную формулу для определения $\frac{\Delta H}{\Delta H_m}$ в зависимости от $\frac{\Delta s}{\Delta s_m}$ вида:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = 1.54 - 1.53e^{-\frac{\Delta s}{\Delta s_m}} \quad (6)$$

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.996$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по формуле (6) показало, что погрешность в интервале $0.40 < \tau < 0.94$ не превышает 2.7%.

Обработка зависимости экспериментальных данных поверхностного натяжения чистых фреонов от приведенной разности плотностей приводится на рис. 4.

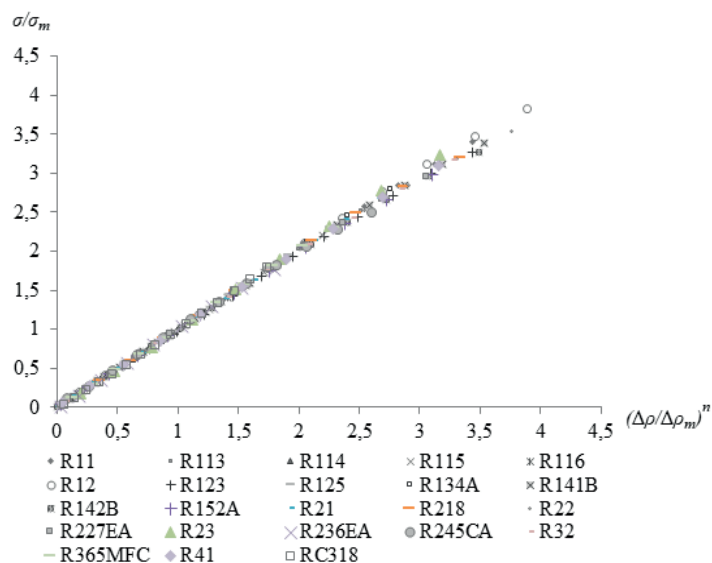


Рис. 4. Зависимость приведенного поверхностного натяжения от приведенной разности плотностей для чистых фреонов.

При обработке экспериментальных данных в виде (4а) отмечено увеличение расхождений при низких и высоких температурах. Для улучшения сходимости был введен коррелирующий параметр, аналогичный фактору ацентричности Питцера [4] по уравнению

$$\omega = -1g \frac{P_m}{P_k} - 0.76, \quad (7)$$

где P_k – давление в критической точке;

P_m – давление при температуре фазового перехода T_m .

Числовые значения для исследованных в работе фреонов приводятся в табл. 2.

Расчетная формула для определения приведенного поверхностного натяжения в зависимости от приведенной плотности для чистых фреонов будет выглядеть следующим образом:

При $T \leq T_m$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_m} = 0.993 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m} \right)^{3.948 \left[1 - 0.1\omega \frac{T - T_m}{T_k} \right]} \quad (8a)$$

При $T > T_m$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_m} = 0.993 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m} \right)^{3.948 \left[1 - \omega \frac{T - T_m}{T_k} \right]} \quad (8b)$$

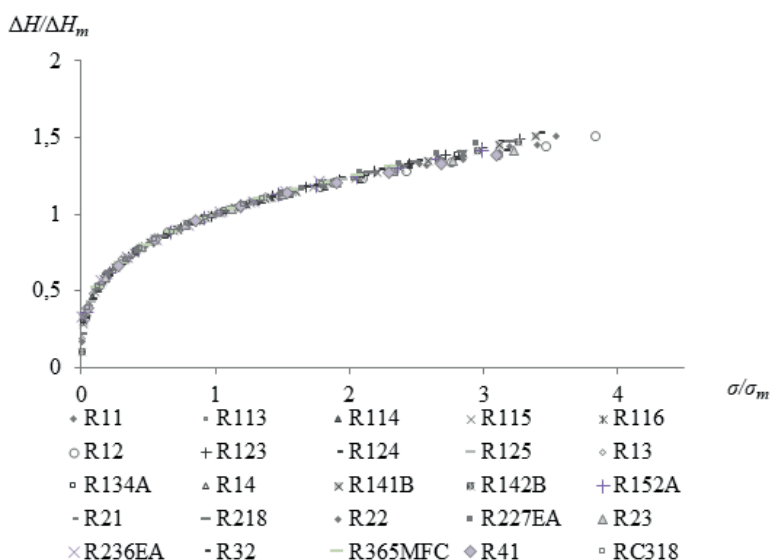


Рис. 5. Зависимость приведенной теплоты парообразования от приведенного поверхностного натяжения для чистых фреонов.

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.994$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по формулам (8а, 8б) показало, что погрешность в интервале $0.40 < \tau < 0.96$ не превышает 2.8%.

Результаты обработки экспериментальных данных о теплоте парообразования и поверхностном натяжении фреонов представлены на рис. 5. Расчетная формула будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^{0.31} \quad (9)$$

Список литературы:

1. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. Термодинамика и свойства веществ. М.: Московский технологический университет (МИРЭА), 2016. 214 с.
2. Арутюнов Б.А., Рытова Е.В., Раева В.М., Фролова А.К. Методы расчета теплот парообразования углеводородов и их смесей в широком диапазоне температур // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 595–604.
3. Арутюнов Б.А., Рытова Е.В. Корреляция данных теплоты парообразования и поверхностного натяжения в обобщенной безразмерной форме для углеводородов // Материалы IV Междунар. научно-техн. конф. «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств» 17–18 мая 2017 г. СПб.: Университет ИТМО, 2017. С. 184–188.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. Изд. 3-е. Л.: Химия, 1982. 592 с.
5. Варгафтик Н.Б. Справочник теплофизических свойств газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
6. Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W. A fundamental equation for trichlorofluoromethane (R-11) // Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 80. P. 45–56.
7. Marx V., Pruss A., Wagner W. Neue Zustandsgleichungen fuer R 12, R 22, R 11 und R 113. Beschreibung des thermodynamischen Zustandsverhaltens bei Temperaturen bis 525 K und Druecken bis 200 MPa // Duesseldorf: VDI Verlag, Series 19 (Waermetechnik/Kaeltechnik), No. 57, 1992.
8. Богданов С.Н., Бурцев С.И., Иванов О.П., Куприянова А.В. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ: Справ. / Под ред. С.Н. Богданова. – СПб.: СПбГАХИПТ, 1999. 320 с.
9. Magee J.W., Outcalt S.L., Ely, J.F. Molar heat capacity $C(v)$, vapor pressure, and (p, ρ, T) measurements from 92 to 350 K at pressures to 35 MPa and a new equation of state for chlorotrifluoromethane (R13) // Int. J. Thermophys. 2000. V. 21. № 5. P. 1097–1121.
10. Platzer B., Polt A., Maurer, G. Thermophysical properties of refrigerants // Berlin: Springer-Verlag. 1990. 488 p.

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.998$

Погрешность расчетных и экспериментальных данных для большинства веществ в интервале $0.36 < \tau < 0.93$ не превышает 2%.

Таким образом, получены аппроксимирующие формулы, позволяющие расчетным путем определить температурные зависимости ряда свойств фреонов. Показана взаимосвязь разностей этих термодинамических свойств на линии насыщения при фазовом переходе жидкость–пар, что дает возможность расчетным путем определить одни свойства через другие.

References:

1. Arutyunov B.A., Arutyunov A.B. Thermodynamics and properties of substances. Moscow: Moscow Technological University (MIREA) Publ., 2016. 214 p. (in Russ.).
2. Arutyunov B.A., Rytova E.V., Raeva V.M., Frolova A.K. Methods for calculating the evaporation heats of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 5. P. 742–751. (in Russ.).
3. Arutyunov B.A., Rytova E.V. Correlation of the evaporation heats and surface tension in the generalized dimensionless form for hydrocarbons // IV Int. Sci. and Techn. Conf. "Modern Methods and Means of Research into Thermophysical Properties". May 17–18, 2017. Saint-Petersburg: Universitet ITMO Publ., 2017. P. 184–188. (in Russ.).
4. Rid R., Prausnic Dzh., Shervud T. Gases and liquids properties / Transl. from Engl. ed. by B.I. Sokolov. 3rd Ed. Leningrad: Khimiya Publ., 1982. 592 p. (in Russ.).
5. Vargaftik N.B. Handbook of Thermophysical Properties of Gases and Liquids. Moscow: Nauka Publ., 1972. 720 p. (in Russ.).
6. Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W. A fundamental equation for trichlorofluoromethane (R-11) // Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 80. P. 45–56.
7. Marx V., Pruss A., Wagner W. Neue Zustandsgleichungen fuer R 12, R 22, R 11 und R 113. Beschreibung des thermodynamischen Zustandsverhaltens bei Temperaturen bis 525 K und Druecken bis 200 MPa // Duesseldorf: VDI Verlag, Series 19 (Waermetechnik/Kaeltechnik), No. 57, 1992.
8. Bogdanov S.N., Burtsev S.I., Ivanov O.P., Kupriyanova A.V. Refrigeration Equipment. Air Conditioning. Properties of Substances: Handbook / Ed. by S.N. Bogdanov. St. Petersburg: SPbGAHPT, 1999. 320 p. (in Russ.).
9. Magee J.W., Outcalt S.L., Ely, J.F. Molar heat capacity $C(v)$, vapor pressure, and (p, ρ, T) measurements from 92 to 350 K at pressures to 35 MPa and a new equation of state for chlorotrifluoromethane (R13) // Int.

11. Kamei A., Beyerlein S.W., Jacobsen R.T. Application of nonlinear regression in the development of a wide range formulation for HCFC-22 // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. P. 1155–1164.
12. Penoncello S.G., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Shan Z. A Fundamental equation for trifluoromethane (R-23) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. V. 32. № 4. P. 1473–1499.
13. Tillner-Roth R., Yokozeki A. An international standard equation of state for difluoromethane (R-32) for temperatures from the triple point at 136.34 K to 435 K and pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1997. V. 25. № 6. P. 1273–1328.
14. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. Equations of state for mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2004. V. 33. № 2. P. 593–620.
15. Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 785–850.
16. Younglove B.A., McLinden M.O. An international standard equation of state for the thermodynamic properties of refrigerant 123 (2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 731–779.
17. De Vries B., Tillner-Roth R., Baehr H.D. Thermodynamic properties of HCFC 124 // *Proceed. of the 19th Int. Congress of Refrigeration*. 1995. V. IVa. P. 582–589.
18. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. A New functional form and new fitting techniques for equations of state with application to pentafluoroethane (HFC-125) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V. 34. № 1. P. 69–108.
19. Tillner-Roth R., Baehr H.D. An international standard formulation of the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K at pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 657–729.
20. Okada M., Higashi Y. Experimental surface tensions for HFC-32, HCFC-124, HFC-125, HCFC-141b, HCFC-142b, and HFC-152a // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. № 3. P. 791–800.
21. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) for temperatures from 161 to 450 K and pressures to 50 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29. № 4. P. 521–552.
22. Schmidt J.W., Carrillo-Nava E., Moldover M.R. Partially halogenated hydrocarbons CHFCl-CF_3 , $\text{CF}_3\text{-CH}_3$, $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-O-CHF}_2$: Critical temperature, refractive indices, surface tension and estimates of liquid, vapor and critical densities // *Fluid Phase Equilibria*. 1996. V. 122. P. 187–206.
23. Outcalt S.L., McLinden M.O. A modified *J. Thermophys.* 2000. V. 21. № 5. P. 1097–1121.
10. Platzer B., Polt A., Maurer, G. Thermophysical properties of refrigerants // Berlin: Springer-Verlag. 1990. 488 p.
11. Kamei A., Beyerlein S.W., Jacobsen R.T. Application of nonlinear regression in the development of a wide range formulation for HCFC-22 // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. P. 1155–1164.
12. Penoncello S.G., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Shan Z. A Fundamental equation for trifluoromethane (R-23) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. V. 32. № 4. P. 1473–1499.
13. Tillner-Roth R., Yokozeki A. An international standard equation of state for difluoromethane (R-32) for temperatures from the triple point at 136.34 K to 435 K and pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1997. V. 25. № 6. P. 1273–1328.
14. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. Equations of state for mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2004. V. 33. № 2. P. 593–620.
15. Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 785–850.
16. Younglove B.A., McLinden M.O. An international standard equation of state for the thermodynamic properties of refrigerant 123 (2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 731–779.
17. De Vries B., Tillner-Roth R., Baehr H.D. Thermodynamic properties of HCFC 124 // *Proceed. of the 19th Int. Congress of Refrigeration*. 1995. V. IVa. P. 582–589.
18. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. A New functional form and new fitting techniques for equations of state with application to pentafluoroethane (HFC-125) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V. 34. № 1. P. 69–108.
19. Tillner-Roth R., Baehr H.D. An international standard formulation of the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K at pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 657–729.
20. Okada M., Higashi Y. Experimental surface tensions for HFC-32, HCFC-124, HFC-125, HCFC-141b, HCFC-142b, and HFC-152a // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. № 3. P. 791–800.
21. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) for temperatures from 161 to 450 K and pressures to 50 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29. № 4. P. 521–552.
22. Schmidt J.W., Carrillo-Nava E., Moldover M.R. Partially halogenated hydrocarbons CHFCl-CF_3 , $\text{CF}_3\text{-CH}_3$, $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-O-CHF}_2$: Critical temperature, refractive indices, surface tension and estimates of liquid, vapor and critical densities // *Fluid Phase Equilibria*. 1996. V. 122. P. 187–206.

benedict-webb-rubin equation of state for the thermodynamic properties of R152a (1,1-difluoroethane) // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 2. P. 605–636.

24. McLure I.A., Soares V.A.M., Edmonds B. Surface tension of perfluoropropane, perfluoro-*n*-butane, perfluoro-*n*-hexane, perfluoro-octane, perfluorotributylamine and *n*-pentane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. № 7. P. 251–257.

25. Huber M.L., Ely J.F. A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a // Int. J. Refrigeration. 1994. V. 17. P. 18–31.

26. Froeba A.P., Krzeminski K., Leipertz A. Thermophysical properties of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (R365mfc) // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. № 4. P. 987–1004.

refractive indices, surface tension and estimates of liquid, vapor and critical densities // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 122. P. 187–206.

23. Outcalt S.L., McLinden M.O. A modified benedict-webb-rubin equation of state for the thermodynamic properties of R152a (1,1-difluoroethane) // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 2. P. 605–636.

24. McLure I.A., Soares V.A.M., Edmonds B. Surface tension of perfluoropropane, perfluoro-*n*-butane, perfluoro-*n*-hexane, perfluoro-octane, perfluorotributylamine and *n*-pentane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. № 7. P. 251–257.

25. Huber M.L., Ely J.F. A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a // Int. J. Refrigeration. 1994. V. 17. P. 18–31.

26. Froeba A.P., Krzeminski K., Leipertz A. Thermophysical properties of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (R365mfc) // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. № 4. P. 987–1004.

Об авторах:

Арутюнов Борис Ашотович, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Рытова Елена Вячеславовна, аспирант кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Калымбет Гайса Пернебекулы, магистр кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About authors:

Boris A. Arutyunov, Dr.Sc. (Engineering), Professor, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Elena V. Rytova, Post-Graduate Student, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Gaisa P. Kalymbet, Master, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).